

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-357511

(43)Date of publication of application : 26.12.2001

(51)Int.Cl.

G11B 5/706

B22F 9/22

G11B 5/712

H01F 1/09

(21)Application number : 2000-179929

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 15.06.2000

(72)Inventor : AONUMA MASASHI

(54) FERROMAGNETIC METAL POWDER AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic recording medium suitable for the characteristics of a magnetic resistance type head (MR element) and having good electromagnetic transducing characteristics and durability and excellent shelf stability.

SOLUTION: The ferromagnetic metal powder consists of a metal portion and an oxide layer around the metal portion and is characterized in that the metal portion has 25-90 nm average major diameter, #25% coefficient of variation of the major diameter and acicular ratio of 3-12 and the ferromagnetic metal powder has ≥ 90 A.m²/kg and < 120 A.m²/kg saturation magnetization σ_s . The magnetic recording medium is formed by providing a magnetic layer consisting essentially of the ferromagnetic metal powder and a bonding agent on a substrate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The aforementioned metal part is a ferromagnetic metal powder characterized by for a ferromagnetic metal powder being a ferromagnetic metal powder which consists of a metal part and an oxide layer which exists in the surroundings of it, for an average major axis being 25–90nm, and for the coefficient of variation being 25% or less, and for the average needlelike ratios of a metal part being 3–12, and saturation magnetization sigmas of this ferromagnetic metal powder being more than 90 A–m²/kg and less than [120 A–m²/kg].

[Claim 2] The magnetic–recording medium which comes to prepare the magnetic layer which makes a subject a ferromagnetic metal powder and a binder according to claim 1 on a base material.

[Translation done.]

強磁性金属粉末及びそれを用いた磁気記録媒体

特開2001-357511

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-357511

(P2001-357511A)

(43) 公開日 平成13年12月26日 (2001. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)	
G 1 1 B	5/706	G 1 1 B	5/706	4 K 0 1 7
B 2 2 F	9/22	B 2 2 F	9/22	B 5 D 0 0 6
G 1 1 B	5/712	G 1 1 B	5/712	5 E 0 4 0
H 0 1 F	1/09	H 0 1 F	1/09	H

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2000-179929 (P2000-179929)

(22) 出願日 平成12年6月15日 (2000. 6. 15)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 青沼 政志

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富

士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

Fターム(参考) 4K017 AA04 BA06 BB06 CA02 CA08

DA03 EH19 FB06

5D006 BA07 BA08

5E040 AA11 AA19 BB04 BC01 CA06

NN06 NN15

(54) 【発明の名称】 強磁性金属粉末及びそれを用いた磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 磁気抵抗型ヘッド (MRヘッド) の特性に適合し、更に良好な電磁変換特性と耐久性および優れた保存安定性を示す磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】 強磁性金属粉末は金属部分とその周りに存在する酸化物層とからなる強磁性金属粉末であり、前記金属部分は、平均長径が25～90nmであり、その変動係数が25%以下であり、且つ金属部分の平均針状比が3～12であり、該強磁性金属粉末の飽和磁化 σ_s が90A・m²/kg以上、120A・m²/kg未満であることを特徴とする強磁性金属粉末。支持体上に前記強磁性金属粉末と結合剤を主体とする磁性層を設けてなる磁気記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 強磁性金属粉末は金属部分とその周りに存在する酸化物層とからなる強磁性金属粉末であり、前記金属部分は、平均長径が25～90nmであり、その変動係数が25%以下であり、且つ金属部分の平均針状比が3～12であり、該強磁性金属粉末の飽和磁化 σ_s が90A・m²/kg以上、120A・m²/kg未満であることを特徴とする強磁性金属粉末。

【請求項2】 支持体上に請求項1記載の強磁性金属粉末と結合剤を主体とする磁性層を設けてなる磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体に関し、特に強磁性金属粉末と結合剤を主体とする磁性塗料を非磁性支持体上に塗布して磁性層を形成した塗布型の磁気記録媒体に関連し、短波長領域におけるノイズ、出力、C/N比、オーバーライト特性、及び高温高湿環境を含む保存での減磁が優れ、且、耐久性、スチル、摩擦係数が優れた磁気記録媒体に関する。特に磁気抵抗型(MR)ヘッドに適した低ノイズ、高出力、走行性能、及び高温高湿環境を含む保存での減磁が優れた強磁性金属粉末及びそれを用いた磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】磁気記録技術は、媒体の繰り返し使用が可能であること、信号の電子化が容易であり周辺機器との組み合わせによるシステムの構築が可能であること、信号の修正も簡単にできること等の他の記録方式にはない優れた特徴を有することから、ビデオ、オーディオ、コンピューター用途等を始めとして様々な分野で幅広く利用されてきた。

【0003】そして、機器の小型化、記録再生信号の質の向上、記録の長時間化、記録容量の増大等の要求に対応するために、記録媒体に関しては、記録密度、信頼性、耐久性をより一層向上させることが常に望まれてきた。

【0004】近年、コンピュータデータを記録再生するための磁気記録再生システムにおいて、薄膜磁気ヘッドを組み込んだシステムが実用化されている。薄膜磁気ヘッドは、小型化やマルチトラックヘッドに加工し易いために、特に磁気テープを記録媒体としたシステムでは、薄膜磁気ヘッドのマルチトラック固定ヘッドが多く利用されている。薄膜磁気ヘッドの利用によって、小型化によるトラック密度の向上や記録効率の向上が可能となり、高密度の記録を実現できると共に、またマルチトラック化によりデータの転送速度の向上も可能になる。薄膜磁気ヘッドは、磁束の時間変化に応答する誘導型ヘッドと、磁束の大きさに応答する磁気抵抗効果を利用した磁気抵抗型ヘッド(MRヘッド)に大別できる。誘導型

ヘッドは平面構造のためにヘッドコイルの巻き数が少なく、起磁力を大きくすることが困難となり、従って再生出力が十分得られないと云う問題がある。このため、再生用には高い再生出力が得られ易いMRヘッドが用いられ、一方、記録用には誘導型のヘッドが用いられている。これらの磁気ヘッドは、通常一体型としてシステム中に組み込まれている。このような磁気記録システムではより速いデータ転送速度を実現できるリニア記録方式が採用されている。一方、小型カセットを用いた大容量・高転送レートのテープストレージを実現するため、ヘリカルスキャン方式のテープ記録装置に適用する回転ドラム搭載型MRヘッドの開発が進められている。また、オーディオ、ビデオ用途にあつては、音質及び画質の向上を実現するデジタル記録方式の実用化、ハイビジョンTVに対応した録画方式の開発に対応するために、従来のシステムよりも一層、短波長信号の記録再生ができ、かつヘッドと媒体の相対速度が大きくなっても信頼性、耐久性が優れた磁気記録媒体が要求されるようになってきている。

【0005】塗布型の磁気記録媒体の高密度記録化のために、従来より使用されていた磁性酸化鉄粉末に代わり、鉄又は鉄を主体とする合金磁性粉末を使用したり、磁性粉末の微細化等磁性体の改良及びその充填性と配向性を改良して磁性層の磁気特性を改良すること、強磁性粉末の分散性を向上させること、磁性層の表面性を高めること等の観点から種々の方法が検討され提案されてきた。

【0006】例えば、磁気特性を高めるために強磁性粉末に強磁性金属粉末や六方晶系フェライトを使用する方法が特開昭58-122623号公報、特開昭61-74137号公報、特公昭62-49656号公報、特公昭60-50323号公報、US4629653号、US4666770号、US4543198号等に開示されている。

【0007】特開平1-18961号には、長軸径が0.05～0.2 μ m、軸比が4～8の金属磁性粉で、比表面積が30～55m²/g、保磁力が1300エルステッド(1エルステッド=1/(4 π)kA/m)以上、飽和磁化量が120emu/g(emu/g=A・m²/kg)以上の強磁性粉を開示し、比表面積の小さい微小金属粉を提供するとしている。また、特開昭60-11300号公報および特開昭60-21307号公報には、強磁性粉末、特に強磁性金属粉末に適した微細な α -オキシ水酸化鉄針状結晶の製造方法を開示し、後者では長軸長0.12～0.25 μ m、軸比6～8のゲータイトからHc1450～1600エルステッド、 σ_s 142～155emu/gの強磁性金属粉末が製造されることを開示している。特開平9-91684には、強磁性金属粒子の平均長径が0.05 μ m～0.12 μ m、針状比8以上の強磁性金属粒子が強磁性金属粒子全

体の5.0%以下であるか、または、前強磁性金属粒子を構成する結晶子の針状比4以上である強磁性金属粒子が強磁性金属粒子の全体の17.0%以下を用いることが提案されているが針状比が小さい粒子が混在すると高Hcの強磁性粉末が得られにくく、S/N比、オーバーライトも不十分である。

【0008】更に、特開平6-340426号公報および特開平7-109122号公報には、ヘマタイト核晶、水酸化鉄、特定イオンを用いた単分散紡錘型ヘマタイト粒子、及び該ヘマタイト粒子を還元して得られる極めて微小な強磁性粉末が開示されている。

【0009】また、強磁性粉末の分散性を高めるために、種々の界面活性剤（例えば特開昭52-156606号公報、特開昭53-15803号公報、特開昭53-116114号公報等）に開示されている。）を用いたり、種々の反応性のカップリング剤（例えば、特開昭49-59608号公報、特開昭56-58135号公報、特公昭62-28489号公報等）に開示されている。）を用いることが提案されている。

【0010】また、特開平1-239819号公報には、磁性酸化鉄の粒子表面に硼素化合物、アルミニウム化合物もしくはアルミニウム化合物と珪素化合物を順次被着させた磁性粉末を開示し、磁気特性および分散性を改善するとしている。更に、特開平7-22224号公報には、周期率表第1a族元素の含有量が0.05質量%以下であり、必要に応じて金属元素の総量に対して0.1~30原子%のアルミニウム、更には金属元素の総量に対して0.1~10原子%の希土類元素を含有させ、また周期率表第2a族元素の残存量が0.1質量%以下の強磁性金属粉末を開示し、保存安定性および磁気特性の良好な高密度磁気記録媒体が得られるとしている。

【0011】更に、磁性層の表面性を改良するために、塗布、乾燥後の磁性層の表面形成処理方法を改良する方法（例えば、特公昭60-44725号公報）に開示されている。）が提案されている。

【0012】磁気記録媒体の高記録密度を達成するため、使用する信号の短波長化が強力に進められている。信号を記録する領域の長さが使用されていた磁性体の大きさと比較できる大きさになると明瞭な磁化遷移状態を作り出すことができないので、実質的に記録不可能となる。このため使用する最短波長に対し充分小さな粒子サイズの磁性体を開発する必要がある、磁性体の微粒子化が長年にわたり指向されている。

【0013】磁気記録用金属粉では粒子形状を針状とし形状異方性を付与し、目的とする抗磁力を得ている。高密度記録のために強磁性金属粉末を微細化し得られる媒体の表面粗さを小さくする必要があることは当業者によく知られたことである。しかしながら磁気記録用金属粉は、微細化にともない針状比が低下し所望の抗磁力が得

られなくなる。最近、ビデオ信号をデジタル化し記録するDVCシステムが提案されており、高性能なMEテープおよび高性能なMPテープが使用される。DVCに使用されるMPテープの抗磁力は、2000エルステッド以上であるので、抗磁力が大きく微細かつ粒度分布がすぐれた強磁性金属粉末が必要である。また信号を上書きする記録法なのでオーバーライト特性が良好であることが望まれている。

【0014】本出願人は先にDVCシステムに好適な強磁性金属粉末およびそれを用いた磁気記録媒体を提案している（特開平7-326035号）。この発明は磁性層を、抗磁力2000~3000エルステッド、厚さ0.05~0.3 μ m、表面粗さ1~3nmに制御し、かつ特定の反転磁化成分率を規定した磁気記録媒体を提供するものである。

【0015】更に、薄膜磁気ヘッドが組み込まれた磁気記録システムに用いられる磁気記録媒体として、非磁性支持体上に無機質非磁性粉末を結合剤に分散してなる下層非磁性層と、該非磁性層の上に強磁性金属粉末を結合剤に分散してなる上層磁性層を設けた磁気記録媒体が提案されている（特開平8-227517号公報）。上記のように上層の磁性層を薄くすることで厚み損失による出力低下が抑制され、また高い記録密度が達成できるため、単層構造の磁性層を有する磁気記録媒体に比べてより大きな容量のデータの保存が可能となる。そしてここには、上層磁性層の厚みは、0.05~1.0 μ m、好ましくは、0.05~0.8 μ mであるとの記載があり、また具体的には、厚さ10 μ mのポリエチレンテレフタレート製支持体の一方の側に、厚さ2.7 μ mの非磁性層及び保磁力Hcが1800エルステッドである強磁性金属粉末を含有する厚さ0.3 μ mの磁性層が順に設けられたコンピュータデータ記録用の磁気記録媒体が記載されている。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本出願人は、MRヘッドが組み込まれた磁気記録システムにおいて、該MRヘッドとこのシステムに用いられる磁気記録媒体との適応性について検討した。その検討によると、上記特開平8-227517号公報に記載の磁気記録媒体は、MRヘッドを用いる磁気記録再生システム、特にコンピュータデータ記録再生用のシステムにおいて必ずしも高い適応性を有しているとは云えないことが判明した。即ち、例えば、磁気記録媒体として、比較的厚い（0.3 μ m）磁性層を有するものを使用した場合には、磁性層の磁束が高くなるために、再生出力が出過ぎてMRヘッドが飽和し、再生波形が歪み、その結果、十分高いS/N比が得られず、エラーレートが増大し易くなったり、また一般に、高い記録密度を達成するためには記録再生波形（孤立再生反転波形）はよりシャープ（波形の半値幅が小さい）であることが望ましいが、磁性層が比較的厚い磁気

記録媒体では、記録再生波形の半値幅が大きくなり、十分高い記録密度が得られないことが判明した。一方、非常に薄い（ $0.03\mu\text{m}$ ）磁性層を有するものを使用した場合には、記録再生波形に歪みが生じ、その結果、同様に高いS/N比が得られず、また再生出力自体も低下し易くなることが判明した。磁気抵抗型の再生ヘッドを組み込んだ磁気記録再生システムに用いた場合に、エラーなどが生じにくく、速いデータ転送速度を実現でき、かつ高密度の記録が可能な磁気記録媒体を提供することを目的に本出願人は特開平11-238225号公報を提案した。

【0017】特開平11-238225号公報には以下のような好ましい態様が提案されている。

（1）磁性層の磁束（ $\Phi_m = \text{最大磁束密度} \times \text{磁性層の平均厚み}$ ）が $0.02 \sim 0.095 \text{ G} \cdot \text{cm}$ （ $20 \sim 95 \text{ mT} \cdot \mu\text{m}$ 、 $\because 1 \text{ G} = 0.1 \text{ mT}$ 、 $1 \text{ cm} = 10^4 \mu\text{m}$ ）（更に好ましくは $0.05 \sim 0.093 \text{ G} \cdot \text{cm}$ 、特に好ましくは、 $0.05 \sim 0.092 \text{ G} \cdot \text{cm}$ ）の範囲にある。

（2）磁性層の厚みが好ましくは、 $0.1 \sim 0.28 \mu\text{m}$ （更に好ましくは、 $0.1 \sim 0.25 \mu\text{m}$ ）の範囲にある。

（3）強磁性粉末の保磁力（ H_c ）が $1680 \sim 2050$ （更に好ましくは $1700 \sim 2000$ ）エルステッド（ Oe ）の範囲にある。

（4）強磁性粉末が、磁性層の固形分中に $75 \sim 85$ 質量%（更に好ましくは、 $78 \sim 82$ 質量%）の範囲の量で含有されている。

（5）磁性層のスイッチング・フィールド・ディストリビューション（SFD）の値が $0.1 \sim 0.32$ （更に好ましくは、 $0.15 \sim 0.28$ 、特に $0.18 \sim 0.25$ ）の範囲にある。

（6）磁性層の長手方向のSQ（角形比）が 0.82 （更に好ましくは、 0.85 、特に、 0.88 ）以上である。

（7）磁気テープの全体の厚みが $5 \sim 10 \mu\text{m}$ （更に好ましくは、 $7 \sim 9.5 \mu\text{m}$ 、特に $7.5 \sim 9.5 \mu\text{m}$ ）の範囲にある。

【0018】（8）カーボンブラックが、 $10 \sim 30 \text{ m}\mu$ の微粒子状カーボンブラックと $150 \sim 300 \text{ m}\mu$ の粗粒子状カーボンブラックの異なる平均粒子サイズを持つ二種類のカーボンブラックを含む。

（9）バックコート層が更にモース硬度 $5 \sim 9$ の硬質無機質粉末を含む。

（10）上記モース硬度 $5 \sim 9$ の無機質粉末の平均粒子サイズが $0.08 \sim 1 \mu\text{m}$ （更に好ましくは、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、特に、 $0.08 \sim 0.3 \mu\text{m}$ ）の範囲にある。

（11）上記モース硬度 $5 \sim 9$ の無機質粉末が α -アルミナである。

（12）バックコート層の厚さが $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の範囲にある。

（13）上記の磁気記録媒体が磁気抵抗型の再生ヘッドを用いる磁気記録再生システム用である。

（14）上記の磁気テープがコンピュータデータ記録用である。

【0019】磁気抵抗型ヘッド（MRヘッド）の特性に適合し、更に良好な電磁変換特性と耐久性および優れた保存安定性を示す磁気記録媒体の開発が望まれている。

また、速いデータ転送速度でかつ高い密度の記録が可能なMR磁気ヘッドを組み込んだ磁気記録再生システムに好適に用いられる磁気記録媒体が要求されている。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、以下の構成により達成できる。

（1）強磁性金属粉末は金属部分とその周りに存在する酸化物層とからなる強磁性金属粉末であり、前記金属部分は、平均長径が $25 \sim 90 \text{ nm}$ であり、その変動係数が 25% 以下であり、且つ金属部分の平均針状比が $3 \sim 12$ であり、該強磁性金属粉末の飽和磁化 σ_s が $90 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ 以上、 $120 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$ 未満であることを特徴とする強磁性金属粉末。

（2）前記強磁性金属粉末は前記金属部分がFeまたはFe-Cを主成分とし、Co含有量が強磁性金属粉末に含有されるFe100質量部に対し $5 \sim 45$ 質量部であることを特徴とする前記（1）記載の強磁性金属粉末。

（3）前記強磁性金属粉末は結晶子サイズが $80 \sim 150 \text{ \AA}$ であり、前記金属部分の平均短径が $4 \sim 14 \text{ nm}$ であり、抗磁力 H_c が $135 \sim 240 \text{ kA/m}$ であることを特徴とする前記（1）または（2）に記載の強磁性金属粉末。

（4）支持体上に前記（1）～（3）の何れか1項に記載の強磁性金属粉末と結合剤を主体とする磁性層を設けてなる磁気記録媒体。

（5）前記磁気記録媒体は残留磁束（ Φ_r ）〔 $\Phi_r = \text{残留磁束密度} (B_r) \times \text{磁性層の平均厚み} (\delta)$ 〕が $5 \sim 75 \text{ mT} \cdot \mu\text{m}$ であることを特徴とする前記（4）に記載の磁気記録媒体。

（6）前記支持体と前記磁性層の間に非磁性粉末と結合剤樹脂を主体とする非磁性層を設け、前記磁性層の平均厚み（ δ ）が $0.04 \sim 0.25 \mu\text{m}$ であり、且つ前記磁性層の表面粗さが3D-MIRAU法による中心面平均表面粗さで、 $1.0 \sim 6.0 \text{ nm}$ であることを特徴とする前記（4）～（5）に記載の磁気記録媒体。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明において、強磁性金属粉末の金属部分とは、高分解能透過型電子顕微鏡で強磁性金属粉末の格子像を観察し、強磁性金属粉末全体から強磁性金属粉末の内部を占める金属部分の周りに存在する酸

化物層を除いた部分を指す。金属部分の平均長径とは、金属部分を構成する長軸の長さの平均を示し、金属部分の平均短径とは、該金属部分の短軸の長さ（長軸に対して直角方向の最大長）の平均を示し、金属部分の平均針状比とは針状比（長径／短径）の平均値を指す。針状比の変動係数とは、針状比の標準偏差を平均針状比で除した値を指す。長径の変動係数とは、長径の標準偏差を平均長径で除した値を指す。短径の変動係数とは、短径の標準偏差を平均短径で除した値を指す。尚、上記サイズ規定は、強磁性金属粒子全体についても適用される。上述の統計値を得るためのサンプル数は、約300個である。更に、上記サイズ規定は、他の針状粉体についても適用される。上記サンプルの測定法としては、具体的には以下のものが挙げられる。高分解能透過型電子顕微鏡で粒子写真を撮影し、撮影した高分解能電顕写真の各強磁性金属粒子の輪郭を画像解析装置でなぞり、強磁性金属粉末の長軸長、短軸長（長軸に対して直角方向の最大長）、および針状比（長軸長／短軸長）を求めることができる。また、高分解能透過型電子顕微鏡で酸化物層を撮影し、撮影した高分解能電顕写真の各強磁性金属粒子の酸化物層の輪郭を画像解析装置でなぞり、強磁性金属粉末の酸化物層厚みを計測することができる。強磁性金属粉末の金属部分の長径、短径、および針状比（長径／短径）を求める。また、強磁性金属粉末の金属部分は金属の結晶子からなり、通常、強磁性金属粉末の金属部分は、1～数個の金属の結晶子からなり、好ましくは1ヶの結晶子即ち単結晶子からなり、この金属の結晶子を全て含んだ部分を指す。

【0022】本発明は、強磁性金属粉末の金属部分の平均長径を25～90nm、その変動係数が25%以下であり、同金属部分の平均針状比を3～12、強磁性金属粉末の飽和磁化 σ_s を120A・m²/kg未満、90A・m²/kg以上、好ましくは同金属部分の平均短径を4～14nm、強磁性金属粉末は結晶子サイズが80～150Åで、抗磁力H_cを135～240kA/mに制御することにより、その結果、低ノイズ、高H_cが要求される磁気抵抗型（MR）ヘッド搭載システムに好適な磁気記録媒体を提供することができるものである。

【0023】本発明において、強磁性金属粉末の金属部分の平均長径は、25～90nm、好ましくは35～90nmであり、金属部分の平均針状比は、3～12好ましくは4～10である。強磁性金属粉末の金属部分の平均長径が25nmより小さいとき、目的の抗磁力が得られないだけでなく、磁気塗料を作成する時分散が困難でありかつ磁場配向しても配向の効果があらわれにくい。また安定化のために形成した酸化膜の影響で高密度記録に必要な飽和磁化 σ_s および抗磁力H_cを確保することが困難になる。強磁性金属粉末の金属部分の平均長径が90nmを越えると強磁性金属粉末の長径に関する再生損失が増加し、且つ媒体ノイズが増加し、優れたS/N

が得ることができない。

【0024】強磁性金属粉末の金属部分の平均針状比が3より小さいときには、形状異方性に立脚した抗磁力H_cが小さくなり、高密度記録に不利になる。強磁性金属粉末の金属部分の平均針状比が3～12のとき、平均針状比が大きいほど抗磁力H_cが大きくなる。金属部分の長径および針状比の各々の変動係数が25以下で小さいほうが好ましい。これら長径と針状比の変動係数が小さいと、H_c分布が小さく、特に、高H_c成分（H_c238.7kA/m以上で磁化反転する成分の割合／H_c）が減少するので、オーバーライト特性上好ましい。長径と針状比の変動係数が小さい状態が、高H_cかつH_c分布が小さく、高抗磁力成分が少なく、SFDが小さくなる傾向が認められた。

【0025】本発明の強磁性金属粉末の飽和磁化 σ_s は90A・m²/kg以上120A・m²/kg未満、好ましくは90～118A・m²/kg、更に好ましくは95～115A・m²/kgである。飽和磁化 σ_s が低くなるとSFDが大きくなるため、徐酸化条件を制御して、表面の酸化物層を緻密にし、かつ極力薄くすることが有効である。飽和磁化 σ_s が90A・m²/kgより低いと、SFDが大幅に劣化するだけでなく、H_cも小さくなり、高密度記録に不利となる。一方飽和磁化 σ_s が120A・m²/kg以上では、残留磁束密度が高く、磁性層厚みを薄くしても、媒体の残留磁束（ Φ_r ）が高くなってしまい、MRヘッドを飽和して、波形歪みやパルスの非対称性が発生する等の悪影響を及ぼす。また、充填度を下げて残留磁束密度を低くすると、磁性層厚みを薄くすることにより、単位面積当たりの強磁性金属粉末の粒子の存在量が少なくなり、必要なS/N比を得ることができなくなってしまう。強磁性金属粉末の抗磁力H_cは135～240kA/m、好ましくは138～223kA/m、更に好ましくは143～223kA/mである。先に述べたように強磁性金属粉粒子の金属部分の平均長径、平均短径、平均針状比を規定することで、形状異方性により立脚したH_cの発現、かつH_c分布を小さくでき、本発明の微粒子を用いて磁性層厚みを薄くすることによりH_c分布の少ないオーバーライト特性の優れた磁気記録媒体得られたと推定している。

【0026】本発明の磁性層の抗磁力H_cは、通常、135～263kA/m、好ましくは138～240kA/m、更に好ましくは、1800～240kA/mであり、磁性層のB_r（残留磁束密度）は通常、100～400mT、好ましくは150～350mT、更に好ましくは、150～300mTである。磁性層の残留磁束（ Φ_r ）{残留磁束密度（B_r）×磁性層の平均厚み（ δ ）}は、5～75mT・ μ mが好ましく、10～70mT・ μ mが更に好ましく、15～60mT・ μ mが特に好ましい。磁性層の残留磁束（ Φ_r ）はMRヘッド

の性能により最適値を設定することが望ましく、MRヘッドが飽和しない範囲で高めに選ぶことが好ましい。Hc、Br、Φrが下限値より小さいと短波長出力を十分に得ることができず、また、それらが上限値より大きいと記録に使用するヘッドが飽和してしまうので出力を確保することができない場合がある。

【0027】本発明においては、従来は高抗磁力化が困難であり、高抗磁力成分を減少させることが困難であった強磁性金属粉末、特に100nm以下の微粒子強磁性金属粉末であっても、強磁性金属粉末を構成する金属部分に着目し、長径、短径及び針状比を制御することで高Hc化とHc分布が改良される。従来では金属部分の形態制御、金属部分の結晶性制御、及び金属部分の周りに存在する酸化物層の結晶性制御が不十分であるので、強磁性金属粉末とした時、強磁性金属粉末を構成する金属部分と酸化物層の形状、形態制御、且つ結晶性が制御されていないので、高Hc化とHc分布の改良が不十分であったと考えている。

【0028】本発明において、上記強磁性金属粉末の制御方法は特に制限されず、任意の方法を用いることができるが、好ましくは以下の方法が例示される。長径と針状比がよくそろい且つ粒度がよくそろった出発原料に焼結防止処理を行い、還元するときに金属酸化物（例、 FeO_x ： $1 \leq x \leq 1.5$ 、例えば Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 ）から金属（例、Fe）の針状比を制御することができる。出発原料は、粒子に枝分かれない粒度分布の揃った単分散ゲータイトあるいは単分散ヘマタイトが挙げられる。

【0029】出発原料においては、平均長径が40～150nm、針状比が3～12であることが好ましい。出発原料の形状、長径と短径と針状比をよくそろえることが重要である。平均長径が40nmより小さい原料を使用した時、Hc、Bmを目的の範囲とすることができない。平均長径が150nmより大きい原料を使用すると、磁気記録媒体の表面粗さが大きくなり、ノイズが大きくなり、優れたS/N比が得られない場合がある。針状比が12より大きいと、磁気記録媒体の充填度が小さくなり、また高抗磁力成分が増加し、オーバーライト特性が劣る。針状比が3より小さいと強磁性金属粉末とした時の抗磁力が小さく高密度記録用の媒体には使用することは難しくなる場合がある。

【0030】更に、強磁性金属粉末を制御する手段としては、以下の方法■および■が挙げられる。

■ 主として強磁性金属粉末内部の元素組成を特定すること。特に金属部分がFeを主体とする強磁性金属粉末の場合、Feと相互作用する微量元素を特定する。該微量元素としては、Ca、Co、Ni、Cr、Mg等が好ましい。この微量元素はゲータイトやヘマタイト作成時に添加する事および／または作成後、表面処理により添加することが好ましい。

■ 強磁性金属元素の酸化物を還元により強磁性金属粉末とする手法において、還元前の前処理、例えば、ゲータイト等の脱水条件、アニール条件（例えば、温度、雰囲気、処理時間、初期と後半で温度差をつける等）及び該還元条件、例えば、温度、還元ガス、還元処理時間等を選定すること。特に、金属部分の形状、長径、短径のサイズを均一に且つ針状比を3～12と大きくする為に、還元処理と徐酸化処理を段階的に、くり返し処理を行って金属部分の形状制御、結晶性制御、及び酸化物層の厚み制御、酸化物層の結晶性を制御することが非常に重要である。

【0031】具体的には上記■で得られた微量元素含有ゲータイトを処理する場合の各条件は以下の通りである。脱水条件としては、静置式または回転式の電気炉で窒素雰囲気下、通常、250～400℃、好ましくは300～400℃で0.5～2時間、好ましくは0.5～1時間行うことが挙げられる。アニール条件としては、静置式の還元炉で窒素雰囲気下、通常、500～800℃、好ましくは550～700℃で1～5時間、好ましくは2～3時間行うことが挙げられる。脱水処理後、アニール処理前に脱水処理により得られたヘマタイトを水洗し、可溶性のアルカリ金属を除去する工程を設けてもよい。脱水及びアニール処理と徐酸化処理を例えば、低温から徐々に高温へ、好ましくは脱水処理の初めは250～300℃、次いで300～350℃、更に350～400℃およびアニール条件を初めに500～550℃、次いで550～650℃、更に600～800℃で処理する、段階的な昇温、及び、くり返し処理を行って金属部分の形状制御、結晶性制御、及び酸化物層の厚みや酸化物層の結晶性を制御することが有効である。

【0032】還元条件としては、静置式の還元炉で水素雰囲気下、通常、350～600℃、好ましくは425～530℃、通常、0.25～1時間、好ましくは0.25～0.5時間還元処理し、次いで、雰囲気を窒素に置換して後、通常、450～650℃、好ましくは500～600℃、通常、0.5～3時間、好ましくは1～2時間加熱し、次いで純水素に切り換え前記温度にて3～5時間還元処理することが挙げられる。還元処理を例えば、低温から徐々に高温へ、好ましくは還元初期を350～470℃、次いで370～620℃、更に450～620℃（且つ各段階で10℃以上温度を上げて）等、段階的に、及び、くり返し処理を行って金属部分の形状制御、結晶性を高めることは、非常に有効である。

【0033】還元の終了は、排水系ガス中の水分を露点計で測定して決定する。上記強磁性金属粉末の製法においては、公知の方法、例えば、特開平7-109122号公報および特開平6-340426号公報に記載の方法を適用することができる。強磁性金属粉末の金属部分の強磁性金属元素としては、FeまたはFe-Coを主成分とする。ここで、主成分とは、金属部分の全質量に

対して、75質量%以上であることを意味する。Coは σ_s を大きくしかつ緻密で薄い酸化膜を形成することができるので特に好ましい。強磁性金属粉末のCo含有量は強磁性金属粉末に含有されるFe100質量部に対し5~45質量部が好ましく、より好ましくは10~35質量部である。Coは上述のように一部を原料中にドーブし次に必要量を表面に被着し原料に添加し、還元により合金化することが好ましい。

【0034】本発明で使用できる上記の強磁性金属粉末には、Fe、Co以外にFe100質量部に対して20質量部以下の割合でAl、Si、S、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Sr、W、Au、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Mg、Mn、Zn、Sr、B、Caなどの原子を含むことが好ましい。これらの元素は出発原料の形状制御の他に、粒子間の焼結防止と還元促進及び還元した強磁性金属粉末の形状と粒子表面の凹凸制御に効果がある。

【0035】単分散ゲータイトあるいは単分散ヘマタイトを最終的に金属に還元するためには純水素にて還元する。その途中段階で $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ でのアニール処理をすることが結晶率を大きくするために有用である。また $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ より Fe_3O_4 、FeOに還元するときは純水素ではなく各種還元ガスを使用することができる。還元の際に水分は焼結に関係することが知られているので、生成核の生成をできるだけ一つに抑制し、かつ結晶率を高めるために、還元により発生する水を短時間に系外へ除去することあるいは還元により生成する水の量を制御することが好ましい。このような水の制御は、還元ガスの分圧を制御したり、還元ガス量を制御することにより行うことができる。本発明の強磁性金属粉末の酸化物層は、金属部分を形成後、公知の酸化法、例えば、前記徐酸化処理等により金属部分の周りに形成することができる。徐酸化の時に使用するガス中に炭酸ガスが含有されると、強磁性金属粉末表面の塩基性点に吸着するので、このような炭酸ガスが含まれていてもよい。

【0036】従来、ゲータイト($\alpha\text{-FeOOH}$)やヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)を出発原料として金属磁性粉を製造しているが、これまで出発原料のサイズや形態に起因する粒子の外形は大きかった。すなわち強磁性金属粉末の平均長径は0.2~0.3 μm 程度であった。そして脱酸素して強磁性金属粉末に還元されると同時に、粒子の外形の収縮が起き、従来の強磁性金属粉末粒子では、多結晶のすかすかの結晶が得られた。本発明においては出発原料のサイズや形態の特に長径と針状比の変動係数を小さくし、強磁性金属粉末粒子の金属部分の長径と短径と針状比を制御し、そのサイズ及び変動係数を小さくするとともに、従来の多結晶の状態からできるだけ単結晶の構造の粒子を可能な限り多くしようとするものである。

【0037】本発明の強磁性金属粉末の酸化物層を構成する酸化物としては、磁性酸化物でも非磁性酸化物でもよい。また少量の金属元素、例えば、Al、Mg、Si、Y、希土類元素、Ca、Ba、Sr、Ni等の金属が固溶していてもよい。磁性酸化物としては、好ましくは飽和磁化が50~90emu/gであるものが挙げられる。例えば、磁性を有する鉄酸化物としては、例えば CoFe_2O_4 、 CoFe_3O_4 等や FeO_x (但しxは1.33 $\leq x \leq 2$ で、例えば $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、ペルドライド化合物)が挙げられる。また非磁性酸化物としては、結晶性及び非晶質の金属酸化物や、オキシ水酸化物、水酸化物、水和酸化物を含めた単独または複合物が包含される。この非磁性酸化物は、主として焼結防止剤として添加した元素、及び強磁性金属粉末原料の生成時に添加した元素に由来する。

【0038】また、酸化物層は例えば、磁性酸化物単独、非磁性酸化物単独、またはそれら両者の組合せから構成されるが、その構造は特に制限されない。酸化物層が両者の組合せから構成される場合、磁性酸化物と非磁性酸化物は互いに混在したものであっても、互いに独立した層を形成したものであってもよい。金属部分に酸化物層を設けた場合、各層間の界面における金属相と磁性酸化物相、磁性酸化物相と非磁性酸化物相とは混在していてもよい。本発明は、金属部分の周りに順次、粒子表面方向へ磁性酸化物層、非磁性酸化物層を形成したものが好ましい。また、本発明の金属部分の1粒子あたりの体積比率は、通常、10~90容量%、好ましくは、10~80容量%、更に好ましくは、20~70容量%である。磁性酸化物層の1粒子あたりの体積比率は、通常、5~80容量%、好ましくは10~70容量%、更に好ましくは、15~60容量%である。非磁性酸化物層の1粒子あたりの体積比率は、通常、10~70容量%、好ましくは10~60容量%、更に好ましくは、15~60容量%である。強磁性金属粉末構成部分の結晶性については、透過型電子顕微鏡のほかX線回折等の結晶構造分析装置で解析できる。また深さ方向分析ができる、ESCA、AFM、オージェ等の分析装置を組み合わせることが有用である。

【0039】強磁性金属粉末には後述する分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行うこともできる。具体的には、特公昭44-14090号公報、特公昭45-18372号公報、特公昭47-22062号公報、特公昭47-22513号公報、特公昭46-28466号公報、特公昭46-38755号公報、特公昭47-4286号公報、特公昭47-12422号公報、特公昭47-17284号公報、特公昭47-18509号公報、特公昭47-18573号公報、特公昭39-10307号公報、特公昭48-39639号公報、米国特許3026215号、同3031341号、同3100194号、同3242

005号、同3389014号などに記載されている。

【0040】強磁性金属粉末の含水率は0.01~2質量%とするのが望ましい。後述する結合剤の種類によって含水率は最適化するの望ましい。

【0041】強磁性金属粉末のタップ密度は0.2~0.8g/mlが望ましい。0.8g/mlより大きいと該粉末を徐酸化するとき均一に徐酸化されないで該粉末を安全にハンドリングのすることが困難であったり、得られたテープの磁化が経時で減少する。タップ密度が0.2g/mlより小さいと分散が不十分になりやすい。本発明の磁気記録媒体の層構成は、基本的に支持体の上に磁性層を設けてなり、該磁性層を支持体面の一方側又は両側に設けたものであれば、特に制限されない。また、磁性層は単層であっても2層以上から構成してもよく、後者の場合、それら層同士の位置関係は目的により隣接して設けても間に磁性層以外の層を介在させて設けてもよく、公知の層構成が採用できる。尚、本発明において、磁性層の平均厚みとは、複層の場合は最上層の磁性層の乾燥厚みを言う。本発明の磁気記録媒体は、好ましくは支持体と磁性層との間に非磁性粉末と結合剤を主体とする非磁性層が設けられる。この場合、磁性層の厚みは、好ましくは0.04~0.25 μm 、更に好ましくは0.05~0.22 μm である。また、記磁性層の表面粗さは、3D-MIRAU法による中心面平均表面粗さで、好ましくは1.0~6.0nm、更に好ましくは3.0nm以下、特に好ましくは1.0~2.8nmである。磁性層を複層で構成する例としては、強磁性酸化鉄、強磁性コバルト変性酸化鉄、CrO₂粉末、六方晶系フェライト粉末及び各種強磁性金属粉末等から選択した強磁性粉末を結合剤中に分散した磁性層を組み合わせたものが挙げられる。尚、この場合、同種の強磁性粉末であっても元素組成、粉体サイズ等の異なる強磁性粉末を含む磁性層を組み合わせることもできる。本発明においては、強磁性金属粉末を含む磁性層と支持体との間に非磁性層を設けた磁気記録媒体が好ましい。このような層構成の層の位置関係において、磁性層を上層、非磁性層を下層ともいう。次に下層に関する詳細な内容について説明する。下層は、実質的に非磁性であれば、その構成は、特に制限されるべきものではないが、非磁性粉末と結合剤を含む構成が好ましい。下層は実質的に非磁性である範囲で磁性粉末も使用され得るのである。下層が実質的に非磁性であるとは、上層の電磁変換特性を実質的に低下させない範囲で下層が磁性を有することを許容するということである。

【0042】非磁性粉末としては、例えば、金属酸化物、金属炭酸塩、金属窒化物、金属炭化物等の無機化合物から選択することができる。無機化合物としては例えば α 化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 θ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、ゲータイト、窒化珪素、二

酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、などが単独または組合せて使用される。特に好ましいのは、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多いこと等から、二酸化チタン、酸化亜鉛、 α -酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン、 α -酸化鉄である。 α -酸化鉄は、粒子サイズがそろった磁性酸化鉄やメタル用原料を加熱脱水、アニール処理し空孔を少なくし、必要により表面処理をしたものが好ましい。通常、二酸化チタンは光触媒性を持っているので、光があたるとラジカルが発生しバインダー、潤滑剤と反応する懸念がある。このため、本発明し使用する二酸化チタンは、Al、Fe等を1~10%固溶させ光触媒特性を低下させることが必要である。さらに表面をAl、Si化合物で処理し、触媒作用を低下させることが好ましい。これら非磁性粉末の粒子サイズは0.005~1 μm が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。とりわけ好ましいのは非磁性粉末の粒子サイズは0.01 μm ~0.5 μm である。特に、非磁性粉末が粒状金属酸化物である場合は、平均粒子径が0.08 μm 以下が好ましく、針状金属酸化物である場合は、平均長軸長が0.3 μm 以下が好ましく、0.2 μm 以下がさらに好ましい。タップ密度は通常、0.3~1.5g/ml、好ましくは0.4~1.3g/mlである。非磁性粉末の含水率は通常、0.2~5質量%、好ましくは0.3~3質量%、更に好ましくは0.3~1.5質量%である。非磁性粉末のpHは通常、2~12であるが、pHは5.5~11の間が特に好ましい。非磁性粉末のBET法による比表面積(S_{BET})は通常、1~100 m^2/g 、好ましくは5~80 m^2/g 、更に好ましくは10~80 m^2/g である。非磁性粉末の結晶子サイズは40~1000 \AA が好ましく、40~800 \AA が更に好ましい。DBP(ジブチルフタレート)を用いた吸油量は通常、5~100ml/100g、好ましくは10~80ml/100g、更に好ましくは20~60ml/100gである。比重は通常、1.5~7、好ましくは3~6である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。非磁性粉末のSA(ステアリン酸)吸着量は1~20 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、好ましくは2~15 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは3~8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。ステアリン酸吸着量が多い非磁性粉末を使用する時、表面に強く吸着する有機物で表面修飾して磁気記録媒体を作成することが好ましい。これらの非磁性粉末の表面にはAl、Mg、Si、Ti、Zr、Sn、Sb、Zn、Y等の元素を含む化合物で表面処理することが好ましい。この表面処理によりその表面に形成される酸化物として、特に分散性に好ましいのはAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、MgOおよびこれらの含水酸化物である

が、更に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 およびこれらの含水酸化物である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナを形成した後にその表層にシリカを形成する方法、またはその逆の方法を採ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0043】下層に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工製ナノタイト、住友化学製HIT-100、HIT-82、戸田工業製 α -酸化鉄DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DPN-550BX、DPN-550RX、DBN-650RX、DAN-850RX、石原産業製酸化チタンTTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、SN-100、チタン工業製酸化チタンSTT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、 α -酸化鉄 α -40、テイカ製酸化チタンMT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、MT-500HD、堺化学製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業製酸化鉄DEFIC-Y、DEFIC-R、日本アエロジル製AS2BM、 TiO_2 P25、宇部興産製100A、500A、及びそれを焼成したものが挙げられる。

【0044】下層にカーボンブラックを混合させて公知の効果である表面電気抵抗 R_s を下げること、光透過率を小さくすること、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。尚、本発明において、下層に使用するカーボンブラックは上記非磁性粉末として含んでも良い。また、下層にカーボンブラックを含ませることで潤滑剤貯蔵の効果をもたらすことも可能である。カーボンブラックの種類はゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、導電性カーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。下層のカーボンブラックは所望する効果によって、以下のような特性を最適化すべきであり、併用することでより効果が得られることがある。

【0045】下層のカーボンブラックの S_{BET} は通常、 $50 \sim 500 m^2/g$ 、好ましくは $70 \sim 400 m^2/g$ 、DBP吸油量は通常、 $20 \sim 400 ml/100g$ 、好ましくは $30 \sim 400 ml/100g$ である。カーボンブラックの平均粒子径は通常、 $5 \sim 80 nm$ 、好ましくは $10 \sim 50 nm$ 、さらに好ましくは $10 \sim 40 nm$ である。カーボンブラックのpHは $2 \sim 10$ 、含水率は $0.1 \sim 10$ 質量%、タッパ密度は $0.1 \sim 1 g/ml$ が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット製BLACKPEARLS2000、1300、1000、900、800、

880、700、VULCAN XC-72、三菱化学製#3050B、#3150B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、MA-230、#4000、#4010、コロビアンカーボン製CONDUCTEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アクゾー製ケッチェンブラックECなどがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは上記非磁性粉末（カーボンブラックは含まない）100質量部に対して50質量部を越えない範囲、下層総質量の40質量%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。本発明で使用するカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」（カーボンブラック協会編）を参考にすることができる。

【0046】また下層には有機質粉末を目的に応じて、添加することもできる。例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号、特開昭60-255827号に記されているようなものが使用できる。

【0047】下層の結合剤（種類と量）、潤滑剤・分散剤・添加剤の量、種類、溶剤、分散方法に関しては上層に関する公知技術が適用できる。

【0048】本発明の磁気記録媒体における磁性層、或いは更に非磁性層の結合剤は、従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用できる。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が $-100 \sim 150^\circ C$ 、数平均分子量が $1000 \sim 20000$ 、好ましくは $10000 \sim 100000$ 、重合度が約 $50 \sim 1000$ 程度のものである。

【0049】このような結合剤としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。

【0050】また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化

型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等が挙げられる。

【0051】前記の結合剤に、より優れた強磁性粉末の分散効果と磁性層の耐久性を得るためには必要に応じ、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{P}=\text{O}$ (O M)₂、 $-\text{O}-\text{P}=\text{O}$ (OM)₂、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属)、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{N}^+\text{R}_3$ (Rは炭化水素基)、エポキシ基、SH、CN、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをもちいることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1}\sim 10^{-3}$ モル/gであり、好ましくは $10^{-2}\sim 10^{-6}$ モル/gである。

【0052】本発明の磁気記録媒体に用いられる結合剤(硬化剤を含む)は、強磁性粉末100質量部に対し、5～50質量部の範囲、好ましくは10～30質量部の範囲で用いられる。結合剤100質量部に対し、塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5～100質量部、ポリウレタン樹脂を用いる場合は0～100質量部、ポリイソシアネートは2～100質量部の範囲でこれらを組み合わせて用いるのが好ましい。

【0053】本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が $-50\sim 100^\circ\text{C}$ 、破断伸びが $100\sim 2000\%$ 、破断応力は $0.05\sim 10\text{Kg/mm}^2$ ($0.49\sim 98\text{MPa}$)、降伏点は $0.05\sim 10\text{Kg/mm}^2$ ($0.49\sim 98\text{MPa}$)が好ましい。

【0054】本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せでもちいることができる。

【0055】本発明の磁気記録媒体の磁性層及び/又は

非磁性層中には、通常、潤滑剤、研磨剤、分散剤、帯電防止剤、可塑剤、防微剤などを始めとする種々の機能を有する素材をその目的に応じて含有させることができる。

【0056】潤滑剤としては、ジアルキルポリシロキサン(アルキルは炭素数1～5個)、ジアルコキシポリシロキサン(アルコキシは炭素数1～4個)、モノアルキルモノアルコキシポリシロキサン(アルキルは炭素数1～5個、アルコキシは炭素数1～4個)、フェニルポリシロキサン、フロロアルキルポリシロキサン(アルキルは炭素数1～5個)などのシリコンオイル; グラファイト等の導電性微粉末; 二硫化モリブデン、二硫化タングステンなどの無機粉末; ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン塩化ビニル共重合体、ポリテトラフルオロエチレン等のプラスチック微粉末; α -オレフィン重合体; 常温で固体の飽和脂肪酸(炭素数10から22); 常温で液状の不飽和脂肪酸炭化水素(n-オレフィン二重結合が末端の炭素に結合した化合物、炭素数約20); 炭素数12～20個の一塩基性脂肪酸と炭素数3～12個の一価のアルコールから成る脂肪酸エステル類、フルオロカーボン類等が使用できる。

【0057】上記の中でも飽和脂肪酸と脂肪酸エステルが好ましく、両者を併用することがより好ましい。脂肪酸エステルの原料となるアルコールとしてはエタノール、ブタノール、フェノール、ベンジルアルコール、2-メチルブチルアルコール、2-ヘキシルデシルアルコール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、s-ブチルアルコール等のモノアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ソルビタン誘導体等の多価アルコールが挙げられる。同じく脂肪酸としては酢酸、プロピオン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ベヘン酸、アラキシン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、パルミトレイン酸等の脂肪酸カルボン酸またはこれらの混合物が挙げられる。

【0058】脂肪酸エステルとしての具体例は、ブチルステアレート、s-ブチルステアレート、イソプロピルステアレート、ブチルオレエート、アミルステアレート、3-メチルブチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-ヘキシルデシルステアレート、ブチルパルミテート、2-エチルヘキシルミリステート、ブチルステアレートとブチルパルミテートの混合物、ブトキシエチルステアレート、2-ブトキシ-1-プロピルステアレート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルをステアリン酸でエステル化したもの、ジエチレングリコールジパルミテート、ヘキサメチレンジオール

をミリスチン酸でエステル化してジエステル化したものの、グリセリンのオレート等の種々のエステル化合物を挙げることができる。

【0059】さらに、磁気記録媒体を高湿度下で使用するときしばしば生ずる脂肪酸エステルの加水分解を軽減するために、原料の脂肪酸及びアルコールの分岐／直鎖、シス／トランス等の異性構造、分岐位置を選択することがなされる。これらの潤滑剤は結合剤100質量部に対して0.2～20質量部の範囲で添加される。

【0060】潤滑剤としては、更に以下の化合物を使用することもできる。即ち、シリコンオイル、グラファイト、二硫化モリブデン、窒化ほう素、弗化黒鉛、フッ素アルコール、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル磷酸エステル、二硫化タングステン等である。

【0061】本発明の磁性層に用いられる研磨剤としては、一般に使用される材料で α アルミナ、 γ アルミナ、溶融アルミナ、コランダム、人造コランダム、炭化珪素、酸化クロム(Cr_2O_3)、ダイアモンド、人造ダイアモンド、ザクロ石、エメリー(主成分：コランダムと磁鉄鉱)、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等が使用される。これらの研磨剤はモース硬度が6以上である。具体的な例としては住友化学社製、AKP-10、AKP-12、AKP-15、AKP-20、AKP-30、AKP-50、AKP-1520、AKP-1500、HIT-50、HIT60A、HIT70、HIT80、HIT-100、日本化学工業社製、G5、G7、S-1、酸化クロムK、上村工業社製UB40B、不二見研磨剤社製WA8000、WA10000、戸田工業社製TF100、TF140、TF180などが挙げられる。平均粉体サイズが0.05～3 μm の大きさのものが効果があり、好ましくは0.05～1.0 μm である。

【0062】これら研磨剤の合計量は磁性体100質量部に対して1～20質量部、望ましくは1～15質量部の範囲で添加される。1質量部より少ないと十分な耐久性が得られない傾向にあり、20質量部より多すぎると表面性、充填度が劣化する傾向にある。これら研磨剤は、あらかじめ結合剤で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。

【0063】本発明の磁気記録媒体の磁性層中には、前記非磁性粉末の他に帯電防止剤として導電性粒子を含有することもできる。支持体と磁性層の間に非磁性層を設けた磁気記録媒体は、上層の飽和磁束密度を最大限に増加させるためにはできるだけ上層への添加は少なくし、上層以外の塗布層に添加するのが好ましい。帯電防止剤としては特に、カーボンブラックを添加することは、媒体全体の表面電気抵抗を下げる点で好ましい。本発明に使用できるカーボンブラックはゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、導電性カーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。S_{BET}は5～500 m^2/g 、DBP吸油量は10～150

0 $\text{ml}/100\text{g}$ 、平均粒子径は5～300 nm 、pHは2～10、含水率は0.1～10質量%、タップ密度は0.1～1 g/ml 、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACKPEARLS2000、1300、1000、900、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン社製、#80、#60、#55、#50、#35、三菱化学社製、#3950B、#2700、#2650、#2600、#2400B、#2300、#900、#1000、#95、#30、#40、#10B、MA230、MA220、MA77、コロンビアンカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN150、50、40、15、ライオンアグゾ社製ケッチェンブラックEC、ケッチェンブラックECDJ-500、ケッチェンブラックECDJ-600などが挙げられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、カーボンブラックを酸化処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。磁性層にカーボンブラックを使用する場合は磁性体100質量部に対する量は0.1～30質量部で用いることが好ましい。非磁性層には無機質非磁性粉末(ただし、非磁性粉末にはカーボンブラックは含まれない)100質量部に対し3～20質量部含有させることが好ましい。

【0064】一般的にカーボンブラックは帯電防止剤としてだけでなく、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは、その種類、量、組合せを変え、粉体サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0065】本発明の磁気記録媒体として、支持体上に2層以上の塗布層を形成させてなる場合には、その形成手段としては、逐次塗布方式(ウェット・オン・ドライ方式)及び同時塗布方式(ウェット・オン・ウェット方式)が挙げられるが、後者が超薄層の磁性層を作り出すことができるので特に優れている。その同時塗布方式、即ちウェット・オン・ウェット方式の具体的な方法としては、

【0066】(1) 磁性塗料で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置によりまず下層を塗布し、その層がまだ湿潤状態にあるうちに、例えば、特公平1-46186号公報、特開昭60-238179号公報及び特開平2-265672号公報に開示されている支持体加圧型エ

クストレーション塗布装置により上層を塗布する方法、

【0067】(2) 特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報及び特開平2-265672号公報に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵した塗布ヘッドにより、下層の塗布液及び上層の塗布液をほぼ同時に塗布する方法、

【0068】(3) 特開平2-174965号公報に開示されているバックアップロール付きエクストレーション塗布装置により、上層及び下層をほぼ同時に塗布する方法、等が挙げられる。

【0069】ウェット・オン・ウェット方式で塗布する場合、磁性層用塗布液と非磁性層用塗布液の流動特性はできるだけ近い方が、塗布された磁性層と非磁性層の界面の乱れがなく厚さが均一な厚み変動の少ない磁性層を得ることができる。塗布液の流動特性は、塗布液中の粉体と結合剤の組み合わせに強く依存するので、特に、非磁性層に使用する非磁性粉末の選択に留意することが重要である。

【0070】本磁気記録媒体の支持体の厚みは、通常、1~100 μ m、テープ状で使用する時は、望ましくは3~20 μ m、フレキシブルディスクとして使用する場合は、40~80 μ mが好ましく、支持体に設ける非磁性層は通常、0.5~10 μ m、好ましくは0.5~3 μ mである。

【0071】また、前記磁性層及び前記非磁性層以外の他の層を目的に応じて形成することができる。例えば、支持体と下層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。この厚みは通常、0.01~2 μ m、好ましくは0.05~0.5 μ mである。また、支持体の磁性層側と反対側にバック層を設けてもかまわない。この厚みは通常、0.1~2 μ m、好ましくは0.3~1.0 μ mである。これらの下塗り層、バック層は公知のものが使用できる。円盤状磁気記録媒体の場合、片面もしくは両面に上記層構成を設けることができる。

【0072】本発明で使用する支持体には特に制限はなく、通常使用されているものを用いることができる。支持体を形成する素材の例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン等の各種合成樹脂のフィルム、およびアルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を挙げることができる。

【0073】本発明の目的を有効に達成するには、支持体の表面粗さは、中心面平均表面粗さ(Ra)(カットオフ値0.25mm)で0.03 μ m以下、望ましくは0.02 μ m以下、さらに望ましくは0.01 μ m以下である。また、これらの支持体は単に前記中心面平均表面粗さが小さいだけでなく、1 μ m以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて

支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーの一例としては、Ca、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機樹脂微粉末があげられる。本発明に用いられる支持体のウェブ走行方向のF-5値は好ましくは5~50Kg/mm²(49~490MPa)、ウェブ幅方向のF-5値は好ましくは3~30Kg/mm²(29.4~294MPa)であり、ウェブ長手方向のF-5値がウェブ幅方向のF-5値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りでない。

【0074】また、支持体のウェブ走行方向および幅方向の100℃、30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに望ましくは1.5%以下、80℃、30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに望ましくは0.5%以下である。破断強度は両方向とも5~100Kg/mm²(49~980MPa)、弾性率は100~2000Kg/mm²(0.98~19.6GPa)が望ましい。

【0075】本発明で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノール、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼン、等の塩素化炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。本発明で用いる有機溶媒は必要ならば磁性層と非磁性層でその種類、量を変えてもかまわない。非磁性層に揮発性の高い溶媒をもちい表面性を向上させる、非磁性層に表面張力の高い溶媒(シクロヘキサノン、ジオキサンなど)を用い塗布の安定性をあげる、磁性層に溶解性パラメータの高い溶媒を用い充填度を上げるなどがその例としてあげられるがこれらの例に限られたものではないことは無論である。

【0076】本発明の磁気記録媒体は、非磁性粉末又は強磁性粉末と結合剤、及び必要ならば他の添加剤と共に有機溶媒を用いて混練分散し、非磁性塗料及び磁性塗料

を支持体上に塗布し、必要に応じて配向、乾燥して得られる。

【0077】本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要なに応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する非磁性粉末、強磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。

【0078】非磁性塗料、磁性塗料の混練分散に当たっては各種の混練機が使用される。例えば、二本ロールミル、三本ロールミル、ボールミル、ペブルミル、トロンミル、サンドグライNDER、ゼグバリ (S z e g v a r i)、アトライター、高速インペラー分散機、高速ストーンミル、高速衝撃ミル、ディスパー、ニーダー、高速ミキサー、ホモジナイザー、超音波分散機などを用いることができる。

【0079】本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程として用いることができることはもちろんであるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。連続ニーダまたは加圧ニーダを用いる場合は強磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の30質量%以上が好ましい）および強磁性粉末100質量部に対し15～500質量部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338号公報、特開昭64-79274号公報に記載されている。本発明では、特開昭62-212933に示されるような同時重層塗布方式をもちいることによりより効率的に生産することが出来る。

【0080】本発明の磁気記録媒体の磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは $100\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であり、磁性層に含まれる残留溶媒が非磁性層に含まれる残留溶媒より少ないほうが好ましい。

【0081】空隙率は下層、上層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは10容量%以下である。非磁性層の空隙率が磁性層の空隙率より大きいほうが好ましいが非磁性層の空隙率が5容量%以上であれば小さくてもかまわない。

【0082】本発明の磁気記録媒体は下層と上層を有することができるが、目的に応じ下層と上層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、上層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に下層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。

【0083】このような方法により、支持体上に塗布された磁性層は必要により層中の強磁性粉末を配向させる処理を施したのち、形成した磁性層を乾燥する。又必要により表面平滑化加工を施したり、所望の形状に裁断したりして、本発明の磁気記録媒体を製造する。

【0084】磁性層の0.5%伸びでの弾性率はウェブ塗布方向、幅方向とも望ましくは $100\sim2000\text{Kg}/\text{mm}^2$ (0.98～19.6GPa)、破断強度は望ましくは $1\sim30\text{Kg}/\text{mm}^2$ (9.8～294MPa)、磁気記録媒体の弾性率はウェブ塗布方向、幅方向とも望ましくは $100\sim1500\text{Kg}/\text{mm}^2$ (0.98～14.7GPa)、残留のびは望ましくは0.5%以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は望ましくは1%以下、さらに望ましくは0.5%以下、もっとも望ましくは0.1%以下である。

【0085】本発明の磁気記録媒体は、ビデオ用途、オーディオ用途などのテープであってもデータ記録用途のフロッピー（登録商標）ディスクや磁気ディスクであってもよいが、ドロップ・アウトの発生による信号の欠落が致命的となるデジタル記録用途の媒体に対しては特に有効である。更に、下層を非磁性層とし、下層上の磁性層の厚さを $0.25\mu\text{m}$ 以下とすることにより、電磁変換特性が高い、オーバーライト特性が優れた、高密度で大容量の磁気記録媒体を得ることができる。

【0086】

【実施例】本発明の新規な特長を以下の実施例で具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0087】〔実施例1〕

（強磁性金属粉の製法）攪拌機つきの150リットルタンクに1.7mol/lの炭酸アンモニウム35リットルと2.0mol/lのアンモニア水15リットルの混合溶液を窒素でバブリングしつつ液温を20℃とし、別のタンクで窒素をバブリングさせながら溶解した液温20℃の硫酸第一鉄、硫酸コバルト及び硫酸アルミニウムを含有する水溶液（ Fe^{2+} 濃度が1.35mol/l、 Co 濃度が0.15mol/l、 Al 濃度が0.04mol/l）40リットルを添加し混合した。10分間攪拌した後、懸濁液の温度を25℃とし第一鉄を主成分とする沈殿物を生成した。窒素をバブリングし、60分沈殿物を熟成した。窒素にかえて空気を導入し沈殿物を酸化しゲータイト核晶を生成させた。懸濁液中の Fe^{2+} 濃度が0.75mol/lとなったとき空気酸化を中断し窒素にきりかえ、懸濁液の温度を40℃に加熱し2時間保持したのち、窒素を空気に切り換え酸化反応を進め Al を固溶させた紡錘状を呈したゲータイト（サンプルAとする）を生成させた。得られた粒子を濾過、水洗した。一部を乾燥し透過型電子顕微鏡写真を撮り粒子サイズを求めたところ、平均長軸長が110nm、平均針状比が7であった。また窒素中で120℃で30分加熱脱水後

比表面積を測定すると130m²/gであった。

【0088】得られたゲータイト（サンプルA）を水中で2%スラリーとし攪拌しつつ硫酸コバルト水溶液（Co換算20部：ゲータイト中の鉄とCoのモル数合計を100部とした時のモル数を部で表示）、塩化マグネシウム水溶液（Mg換算0.5部：ゲータイト中の鉄とCoのモル数合計を100部とした時のモル数を部で表示）を添加し、アンモニア水で中和しコバルト化合物とマグネシウム化合物を粒子表面に沈着させた。スラリーを濾過水洗後再度2%水スラリーとし、硫酸アルミニウム水溶液（Al換算8.0部：ゲータイト中の鉄とCoのモル数合計を100部とした時のモル数を部で表示）と硫酸第2鉄水溶液（Fe³⁺換算4.0部：ゲータイト中の鉄とCoのモル数合計を100部とした時のモル数を部で表示）を添加した。20分攪拌した後、希釈したアンモニア水を添加しスラリーを中和した。濾過水洗した後2%スラリーとし硝酸イットリウム水溶液（Y換算6.0部：ゲータイト中の鉄とCoのモル数合計を100部とした時のモル数を部で表示）を添加し、アンモニア水でpHを8.5とした。濾過水洗し5%水スラリーとし150℃で1時間加熱した。その後、濾過水洗し得られたケーキを成形機を通しついで乾燥し焼結防止処理した紡錘形を呈したゲータイトを得た。得られた紡錘型

	平均長軸長（nm）	平均針状比	比表面積（m ² /g）
実施例2	100	7	135
実施例3	90	7	140
実施例4	80	6	140
実施例5	70	6	150

【0090】〔実施例6〕実施例3と同様に脱水、還元処理した金属粉の徐酸化条件を次のように変更した。徐酸化装置に移し、空気と窒素の混合比率を酸素濃度を0.2%、ガスの露点は-45℃としメタル粉の温度をモニターしつつ40℃以下で2時間徐酸化し、発熱がおさまると酸素濃度を1%とし10時間徐酸化した。この時徐酸化装置の温度を50℃に維持し、強磁性金属粉の温度が50℃を越えないように徐酸化した。このあとメタル粉に対し水分が1%となるように蒸留水を気化させつつ空気と搬送し、調湿するとともに安定化して強磁性金属粉末を得た。

【0091】〔実施例7〕核晶作り
密閉可能な2リットルガラス容器に2mol/l FeCl₃水溶液500mlに5.94mol/l NaOH水溶液500mlを攪拌しながら5分間で添加し、添加終了後更に20分間攪拌し、容器を完全に密栓した。あらかじめ100℃に加熱してあるオープンにいれ、72時間保持した。72時間後、流水で急冷し、反応液を分取して遠心分離装置にて15000rpmで15分間遠心分離し上澄みを捨てた。これに蒸留水を加えて再分散して、再度遠心分離し上澄みをすてた。このように遠心分離機を使用して水洗を3回繰り返した。水洗が終了

ゲータイトを静置式焼成炉にいれ、窒素中で300℃で30分加熱し360℃に昇温し更に30分加熱し脱水処理し次に温度を550℃で1時間加熱し650℃で2時間加熱しヘマタイトの結晶性を高めた。温度を400℃としガスを窒素から水素：窒素=20：80のガスに切り換え0.5時間還元した。窒素に置換したのち純水素に切り替え更に5時間還元した。水素を流しつつ冷却し、300℃で窒素に切り換え室温に冷却した。徐酸化装置に移し、空気と窒素の混合比率を酸素濃度を0.2%、ガスの露点は-45℃としメタル粉の温度をモニターしつつ40℃以下で2時間徐酸化し、発熱がおさまると酸素濃度を1%とし10時間徐酸化した。この時徐酸化装置の温度を45℃に維持し、強磁性金属粉の温度が45℃を越えないように徐酸化した。このあとメタル粉に対し水分が1%となるように蒸留水を気化させつつ空気と搬送し、調湿するとともに安定化して強磁性金属粉末を得た。

【0089】〔実施例2～5〕実施例1においてゲーサイト（サンプルA）の代わりに以下に示す平均長軸長と比表面積を示すサンプルを使用し、実施例1と同様に焼結防止処理した紡錘形を呈したゲータイトを得た。得られた紡錘型ゲータイトを使用し、実施例1と同様にして強磁性金属粉末を得た。

したヘマタイト粒子（平均粒子径約80nm）の沈殿物を乾燥した。この乾燥粉末50gに5mlの蒸留水を加えて、ライカイ機にて30分間粉砕した。500mlの蒸留水を使用しビーカーに洗いだし、100mlにわけこれをスチールビーズ入りの200mlマヨネーズビンにいれ10時間分散した。分散物をあつめ蒸留水でマヨネーズビンを洗浄し分散物回収した。蒸留水を加え全液量を1200mlとし、さらに30分間超音波分散した。この分散物を分取し10000rpmで30分間遠心分離して、超微粒子ヘマタイト（平均粒子径：約70オングストローム）が分散している上澄み液を取りだし、核晶液を得た。核晶液中の鉄濃度は2000ppmであった。

【0092】単分散紡錘型ヘマタイトの結晶子サイズ制御

攪拌機つき反応容器に1mol/lの硝酸第2鉄180mlをいれ、冷却し溶液の温度を5℃とする。攪拌しつつ2.4mol/lの水酸化ナトリウム溶液180mlを5分間かけて添加する。添加後さらに5分間攪拌を継続し、核晶溶液180mlを添加し10分間攪拌した。得られた液を60mlずつ採取し、形態制御イオンとして0.048mol/lのNaH₂PO₄ 10mlを添

加し、 H_2O 10mlを添加し密栓した。あらかじめ120℃に加熱してあるオープン中に72時間保持した。流水で急冷し、反応液を遠心分離装置にて1800rpmで15分間遠心分離し上澄みを捨てた。これに蒸留水を加えて再分散して、再度遠心分離し上澄みをすてた。このように遠心分離機を使用して水洗を3回繰り返した。次に1mol/lアンモニア水を加え再分散して、遠心分離し上澄みをすてた。これに蒸留水を加えて再分散して、再度遠心分離し上澄みをすてた。このように遠心分離機を使用して水洗を3回繰り返した。生成物の一部を取り出し乾燥した粒子を透過型電子顕微鏡で観察したところ、平均長軸長が70nm、針状比（長軸/短軸）が5.0、長軸長の変動係数（長軸長の標準偏差/平均長軸長）が7%できわめて粒度分布が優れた $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ が得られた。得られた単分散紡錘型ヘマタイトを蒸留水中にヘマタイト濃度が2%となるように分散し、硫酸コバルトをヘマタイト中のFeを100原子%とし、Coが10原子%となるように添加し充分攪拌混合した。この懸濁液を攪拌しつつpHをモニターしながら懸濁液中にアンモニア水を添加しpHを8.5としヘマタイト表面にCo化合物を被着した。濾過、水洗し、ヘマタイト濃度が2%となるように分散し、攪拌しつつ硫酸アルミニウムと硫酸第2鉄の水溶液（ヘマタイト中のFeを100原子%としAlが8.0原子%、 Fe^{3+} が4.0原子%）を添加し、希釈したアンモニア水を添加しpHを8.5とした。ヘマタイト中のFeを100原子%としYが6原子%となるように攪拌しつつこの懸濁液中に硝酸イットリウム溶液を添加し、アンモニア水を添加してpHを8.5とした。懸濁液を濾過、蒸留水で洗浄し不純物を除去した。得られた表面処理紡錘型ヘマタイトを直径3mmの成型板を通過させ円柱状に成型し乾燥した。表面処理された単分散紡錘型ヘマタイトを500gを静置式還元炉にいれ、窒素中で350℃で30分加熱し、ついで650℃で2時間アニール処理した。次に温度を350℃とし、ガスを窒素から水素：窒素＝20：80のガスに切り換え1時間還元した。窒素に置換したのち温度を475℃とし純水素に切り替え5時間還元した。水素中で冷却し300℃となった時、窒素に切り換え室温に冷却した。徐酸化装置に移し、空気と窒素の混合比率をかせ酸素濃度を0.2%とし金属粉の温度をモニターしつつ45℃を超えないように徐酸化した。徐酸化装置の温度を45℃とし、酸素濃度を1%とし10時間徐酸化した。このあと金属粉に対し水分が1%となるように蒸留水を気化させつつ空気と搬送し、調湿するとともに安定化して強磁性金属粉末を得た。

【0093】〔実施例8〕実施例7の硝酸イットリウムにかえて、硝酸ネオジウム（ヘマタイト中のFeを100原子%としてNdとして5原子%）を使用し、同様の条件で強磁性金属粉末を作成した。

【0094】〔実施例9〕実施例1においてゲーサイト（サンプルA）の代わりに平均長軸長60nm、平均針状比5.5、比表面積160 m^2/g を示すサンプルを使用し、実施例1と同様にして焼結防止処理した紡錘形を呈したゲータイトを得た。但し、硫酸アルミニウム水溶液と硝酸イットリウム水溶液の添加量をそれぞれ以下のように変更した。硫酸アルミニウム水溶液（Al換算4.0部：ゲータイト中の鉄とCoのモル数合計を100部とした時のモル数を部で表示）、硝酸イットリウム水溶液（Y換算12.0部：ゲータイト中の鉄とCoのモル数合計を100部とした時のモル数を部で表示）。得られた紡錘型ゲータイトを使用し、実施例1と同様にして強磁性金属粉末を得た。

【0095】〔比較例1～5〕実施例1～5で使用した焼結防止処理後の紡錘型ゲータイトを静置式の還元炉にいれ、窒素中で350℃で60分加熱し脱水処理し温度を450℃としガスを窒素から純水素に切り替え6時間還元した。次いで、水素を流しつつ冷却し、300℃で窒素に切り換え室温に冷却した。徐酸化装置に移し、空気と窒素の混合比率をかせ酸素濃度を0.2%、ガスの露点は-45℃とし金属粉の温度をモニターしつつ40℃以下で2時間徐酸化し、発熱がおさまると酸素濃度を1%とし10時間徐酸化した。この時徐酸化装置の温度を40℃に維持し、強磁性金属粉の温度が40℃を超えないように徐酸化した。このあと金属粉に対し水分が1%となるように蒸留水を気化させつつ空気と搬送し、調湿するとともに安定化して強磁性金属粉末を得た。

【0096】〔比較例6〕実施例1においてゲーサイト（サンプルA）の代わりに平均長軸長100nm、平均針状比8、比表面積120 m^2/g を示すサンプルを使用し、実施例9と同様にして焼結防止処理した紡錘形を呈したゲータイトを得た。得られた紡錘型ゲータイトを使用し、比較例1～5と同様にして強磁性金属粉末を得た。

【0097】上記のようにして得られた強磁性金属粉末の磁気特性を振動試料型磁力計（東英工業製）で外部磁場10kOe（796kA/m）で測定した。得られた強磁性金属粉末の高分解能透過型電子顕微鏡写真をとり300個の粒子より強磁性金属粉末の金属部分の平均長径と長径の変動係数、平均短径および平均針状比を求めた。窒素中250℃で30分脱気しカンターソープ（カンタークロム社製）で比表面積を測定した。また、X線回折装置により以下の方法により結晶子サイズを求めた。粉末X線回折法（50kV-150mA：CuK β 線使用）により $\alpha\text{-Fe}$ に相当する（110）面と（220）面の回折線の半値幅の広がりから求めた。

【0098】

【表1】

表1

番号			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
粒子全体	σ_s	$A \cdot m^2/kg$	118	110	112	106	108	97	112
	Hc	kA/m	191.0	184.4	166.2	200.2	183.0	159.2	179.5
	比表面積	m^2/g	52	55	54	60	62	65	68
	結晶子サイズ	Å	125	120	123	129	102	86	125
金属部分	平均長径	nm	85	79	70	66	52	72	63
	変動係数	%	20.2	23.1	22.1	20.6	18.5	21.7	10.5
	平均短径	nm	11	10	11	11	9	10	11
	平均針状比		8.2	8.0	6.5	6.0	5.8	6.9	5.5

番号			実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
粒子全体	σ_s	$A \cdot m^2/kg$	105	95	135	127	130	120	124	132
	Hc	kA/m	170.5	159.0	192.6	185.4	168.7	191.8	180.9	177.0
	比表面積	m^2/g	65	69	44	48	45	50	53	52
	結晶子サイズ	Å	108	85	141	133	139	138	128	116
金属部分	平均長径	nm	61	44	83	76	69	65	52	85
	変動係数	%	12.2	18.6	33.5	31.9	27.5	28.2	27.9	22.1
	平均短径	nm	12	8	12	11	12	11	10	11
	平均針状比		4.9	4.8	7.5	7.1	6.0	5.5	4.8	7.8

【0099】〔実施例21～27、比較例21～24〕

磁気記録媒体の製造

ープを作成するため以下の磁性層の組成物と下層用非磁性層の組成物を作成した。

実施例1、3、5、6、7、8、比較例1、3、4、6 20 【0100】

で得られた強磁性金属粉末を使用した重層構成の磁気テ

(磁性層の組性物)

強磁性金属粉末

100部

結合剤樹脂

塩化ビニル共重合体

13部

(−SO₃K基を1×10⁻⁴eq/g含有、重合度：300)

ポリエステルポリウレタン樹脂

5部

(ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI

=0.9/2.6/1、

−SO₃Na基：1×10⁻⁴eq/g含有)

α-アルミナ (平均粒子径：0.13μm)

4部

カーボンブラック (平均粒子径：50nm)

1部

フェニルフォスホン酸

3部

ブチルステアレート

3部

ステアリン酸

3部

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン=1：1混合溶剤

360部

【0101】

(下層用非磁性層の組成物)

針状ヘマタイト

80部

(BET法による比表面積：55m²/g、

平均長軸長：0.10μm、平均針状比：7、

pH：8.8、表面にAl₂O₃として1質量%存在)

カーボンブラック

20部

(平均粒子径：17nm、

DBP吸油量：80ml/100g、

BET法による表面積：240m²/g、pH：7.5)

結合剤樹脂

塩化ビニル共重合体

12部

(−SO₃K基を1×10⁻⁴eq/g含有、重合度 300)

ポリエステルポリウレタン樹脂

5部

(ネオペンチルグリコール／カプロラクトンポリオール／MDI

=0.9/2.6/1、

-SO₃Na基: 1×10⁻⁴eq/g含有)

フェニルフォスホン酸

3部

ブチルステアレート

3部

ステアリン酸

3部

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン1:1混合溶剤

280部

【0102】上記の磁性塗料及び非磁性塗料のそれぞれについて、粉体、ポリ塩化ビニル、フェニルフォスホン酸と処方量の50質量%の各溶剤をニーダで混練したのち、ポリウレタン樹脂と残りの成分を加えてサンドグラインダーで分散した。得られた分散液にイソシアネートを非磁性層の塗布液には15部、磁性層の塗布液には14部を加え、さらにそれぞれにシクロヘキサノン30部を加え、1μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用および磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0103】得られた非磁性層用の塗布液を乾燥後の厚さが1.5μmとなるように塗布し、さらにその直後下層非磁性層用塗布層がまだ湿潤状態にあるうちに、その上に磁性層の乾燥後の厚みが0.08~0.22μmの範囲になるように厚さ7μmのポリエチレンテレフタレート支持体上に湿式同時重層塗布を行い、両層がまだ湿潤状態にあるうちに配向装置を通過させ長手配向した。この時の配向磁石は希土類磁石(表面磁束500mT)を通過させた後ソレノイド磁石(磁束密度500mT)中を通過させ、ソレノイド内で配向が戻らない程度まで乾燥しさらに磁性層を乾燥し巻き取った。その後、金属ロールより構成される7段カレンダーでロール温度を90℃にしてカレンダー処理を施して、ウェーブ状の磁気記録媒体を得、それを8mm幅にスリットして8mmビデオテープのサンプルを作成した。得られたサンプルを振動試料型磁力計で測定した磁気特性(ただし、レマネンス曲線より高H_c成分とSFD_r)、磁性層厚み、表面粗さ、電磁変換特性および磁性層の耐候性(ΔΦ_r)を測定した。

【0104】電磁変換特性の測定法は次の方法によった。データー記録用8ミリデッキにMIGヘッド(ヘッドギャップ0.2μm、トラック幅17μm、飽和磁束密度1.5T、アジマス角20°)と再生用MRヘッド(SALバイアス、MR素子はFe-Ni、トラック幅6μm、ギャップ長0.2μm、アジマス角20°)を搭載した。MIGヘッドを用いて、テープとヘッドの相対速度を10.2m/秒とし、1/2T_b(λ=0.5μm)の入出力特性から最適記録電流を決めこの電流で信号を記録し、MRヘッドで再生した。C/Nは再生キャリアのピークから消磁ノイズまでとし、スペクトラムアナライザーの分解能バンド幅は100kHzとした。比較例23を使用したテープに対する特性で表わした。

【0105】磁気特性は振動試料型磁力計(東英工業

製)を使用し外部磁場796kA/mで配向方向に平行に測定した。東英工業製の振動試料型磁力計に磁気記録媒体の測定サンプルの配向方向が磁場と同一方向になるようにセットし、-796kA/m印加しDC飽和させた後に、磁場をゼロに戻し残留磁化(-M_{rmax})を測定する。逆方向に7.96kA/mの磁場を印加したのち磁場をゼロにもどし残留磁化M_rを測定し、7.96kA/mずつ印加磁界を変化し、残留磁化を繰り返し測定し、レマネンス曲線を測定した。ピークの半値幅/ピーク磁界よりSFD_rを求めた。SFDはswitching-field distributionを指す。高H_c成分は、レマネンス曲線を測定した時、逆方向に238.7kA/m印可した時の残留磁化M_rと逆方向に796kA/mを印加した時の残留磁化M_{rmax}より以下の式で算出した。
高H_c成分(%) = 100 × (M_{rmax} - M_r) / (M_{rmax} - (-M_{rmax}))

【0106】磁性層の平均厚みの測定は、磁気記録媒体の長手方向に渡ってダイヤモンドカッターで約0.1μmの厚みに切り出し、透過型電子顕微鏡で倍率3万倍で観察し、その写真撮影を行った。写真のプリントサイズはA4版である。その後、磁性層、非磁性層の強磁性粉末や非磁性粉末の形状差に着目して界面を目視判断して黒く縁どり、かつ磁性層表面も同様に黒く縁どりした後、画像解析装置(カールツァイス社製:KS4000)にて縁どりした線の間隔を測定した。試料写真の長さが21cmの範囲にわたり、測定点を点取って測定した。その際の測定値の単純加算平均を倍率で除して磁性層の厚みとした。

【0107】中心面平均表面粗さ(R_a):この表面粗さは、WYKO社(USアリゾナ州)製の光干渉3次元粗さ計「HD-2000」を用いて、磁性層表面をMIRAU法で約184μm×242μmの面積のR_aを測定する。対物レンズ50倍、中間レンズ0.5倍で傾き補正、円筒補正、を加えている。本方式は光干渉にて測定する非接触表面粗さ計である。

【0108】磁性層の耐候性は磁気記録媒体を60℃、90%RHの環境に7日間保存後、以下の測定方法により求める。磁性層の保存後のΦ_rの低下を次式で算出する。

ΔΦ_r(%) = 100 × (保存前Φ_r - 保存後Φ_r) / 保存前Φ_r

測定は振動試料型磁束計VSM-5(東英工業性)を用い、タイムコンスタント0.1秒、スイープ速度3分/

10kOe (796kA)、測定磁場10kOeで測定した。

【0109】

【表2】

表2

番号	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
使用強磁性金属粉末	実施例1	実施例3	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
Hc	206.2	180.5	198.2	184.7	188.6	194.2	192.4	198.9	183.1	202.2	202.2	200.4	200.4
SQ	0.922	0.908	0.895	0.912	0.924	0.901	0.865	0.888	0.874	0.895	0.895	0.906	0.906
Φ_r	37.9	35.2	32.5	29.6	16.7	54.9	24.8	43.6	40.2	34.6	34.6	43.9	43.9
SFD _r	0.302	0.321	0.355	0.326	0.295	0.364	0.323	0.335	0.375	0.362	0.362	0.360	0.360
高Hc成分	22.2	18.7	17.4	19.6	18.9	22.1	20.7	30.2	26.6	29.4	29.4	26.7	26.7
磁性層厚み	0.15	0.15	0.16	0.16	0.08	0.22	0.12	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
表面粗さRa	2.8	2.5	1.9	2.0	1.8	2.4	2.1	5.8	5.2	4.5	4.5	5.5	5.5
耐候性($\Delta\Phi_r$)	1.8	1.4	1.5	1.2	1.7	1.1	1.0	3.1	2.8	2.2	2.2	3.2	3.2
出力	2.2	1.8	1.2	0.8	0.5	3.1	0.5	1.9	1.5	0.0	0.0	2.0	2.0
電磁変換特性	2.9	3.0	3.2	3.5	3.6	3.8	2.1	-4.9	-3.5	0.0	0.0	-2.5	-2.5

【0110】表1、2から、本発明の実施例では、強磁性金属粉末はその金属部分の平均粒子長の変動係数が25%以下と小さく、磁気記録媒体としたときの磁性層は、高Hc成分が少なく平滑であり、耐候性も安定していることが分かる。更に電磁変換特性ではC/N比が良好であり、特にノイズが非常に低いことを示している。しかし、比較例では、磁性層の平滑性、C/N比（特にノイズ）が劣ることが判る。

【0111】

- 10 【発明の効果】本発明の強磁性金属粉末は金属部分とその周りに存在する酸化物層とからなる強磁性金属粉末であり、金属部分は、平均長径が25～90nmであり、その変動係数が25%以下であり、且つ金属部分の平均針状比は3～12の範囲にあり、強磁性金属粉末の飽和磁化 σ_s が90A・m²/kg以上、120A・m²/kg未満であり、磁気記録媒体としたときの磁性層は、高Hc成分が少なく平滑であり、耐候性も安定し、更に電磁変換特性では出力およびC/N比ともに良好であり、特にノイズが非常に低く特に磁気抵抗型(MR)ヘッドを再生ヘッドとして搭載しているシステムに適した磁気記録媒体を提供することができる。